# BEITRÆGE ZUR KENNTNISS

DES SYMMETRISCHEN

# TRIBROMANILIN.

*INAUGURAL-DISSERTATION*

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

**C. WINKELMANN**

AUS

**LEIPZIG.**

FREIBURG IN BADEN.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.
1887.

# BEITRÆGE ZUR KENNTNISS

DES SYMMETRISCHEN

# TRIBROMANILIN.

*INAUGURAL-DISSERTATION*

ZUR

**ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE**

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

**C. WINKELMANN**

AUS

**LEIPZIG.**

**FREIBURG IN BADEN.**

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

**1887.**

Seiner lieben Mutter

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0128

Bis vor Kurzem konnte man in der chemischen Originalliteratur wie in den Handbüchern und Compendien [1]) die Angabe finden, dass durch den Eintritt von 3 Bromatomen in die Stellungen 2. 4. 6., $NH_2 = 1$, des Anilins, der basische Charakter desselben so sehr abgeschwächt würde, dass es Salze zu bilden nicht mehr fähig sei, im Gegensatze zu dem sogenannten benachbarten Tribromanilin ($NH_2 = 1$. Br. = 3. 4. 5.) —, d. h. demjenigen dreifach gebromten Anilin, in welchem die drei Bromatome an 3 aufeinander folgenden Kohlenstoffatomen stehen, für welches Körner [2]). die Angabe gemacht hat, dass es leicht Salze bildet.

Erst L. Gattermann[3]) wies in seiner Arbeit: „Ueber die Salzbildung des symm. Tribromanilin nach, dass das symm. Tribromanilin im Stande ist, unter günstigen Verhältnissen, Salze zu bilden, z. B. dass man leicht das bromwasserstoffsaure Salz erhält, wenn man in eine Lösung von Tribromanilin in Benzol trockenes bromwasserstoffsaures Gas leitet.

Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der in Benzol, Xylol, Ligroin, Aether und Alkohol unlöslich ist. Nach den Analysen kommt demselben die Formel: $C_6 H_2 Br_3 NH_2 HBr$. zu.

---

[1]) Beilstein. Organische Chemie. 878.
Kekulé. Benzolderivate I. 143.
Kolbe, Organische Chemie III. 147.

[2]) Gazz. chim. ital. IV. 409.

[3]) Ber. 16. 634.

Dieses bromwasserstoffsaure Tribromanilin schmilzt bei 190° C. unter theilweisem Zerfall in die Componenten, lässt sich aber bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern in langen Nadeln sublimiren. Das salzsaure Salz, das man auf dieselbe Weise bekommt, ist noch leichter zersetzbar.

Durch diese Salzbildung war nachgewiesen, dass das symm. Tribromanilin doch noch, wenn auch nur geringe basische Eigenschaften besitzt, und es musste interessant erscheinen, zu prüfen, inwiefern dieselben sich auch ausser in der Fähigkeit der Salzbildung noch bethätigen würden.

Nach der bekannten Methode von A. W. Hofmann[1]) entstehen durch die Einwirkung der Alkylbromide und — jodide auf Anilin sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Additonsproducte, und ebenso glatt verläuft die Reaktion, wenn man Bromaethyl auf Monochlor — und Monobromanilin reagiren lässt.

A. W. Hofmann bekam die berechnete Ausbeute an bromwasserstoffsaurem Aethylchlor — und — bromanilin, und bei weiterer Einwirkung des Bromaethyl's auf die monoalkylirten monosubstituirten Aniline, die bromwasserstoffsauren Salze des Diaethylchlor- und Diaethylbromanilins.

Da sich meines Wissens nirgends eine Notiz darüber findet, dass Jemand versucht habe, auf diesem Wege die Alkoholderivate des dreifach durch Halogen substituirten Anilins darzustellen, so unternahm ich es auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus die Einwirkung von Bromaethyl auf das symmetrische Tribromanilin zu studiren. Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, dass das symm. Tribromanilin nicht fähig ist, Additionsproducte zu bilden.

[1]) Annalen 74, 143.

Ich untersuchte darauf die Einwirkung von Natrium, sowie von Bromaethyl und Natrium auf das symm. Tribromanilin in absolut aetherischer Lösung, in der Voraussicht ein gebromtes Azobenzol resp. ein Dibromamidoaethylbenzol zu erhalten. Auch hierbei gelangte ich nur zu negativen Resultaten.

Ich stellte nun noch eine Reihe von Versuchen an, die den Zweck hatten zu prüfen, ob das Tribromanilin bei höheren als den bisher angewendeten Temperaturen sich reactionsfähiger erweisen würde.

Nach Analogie der Bildung von Diphenylamin aus salzsaurem Anilin und Anilin erwartete ich ein, nur an einem Benzolkern, gebromtes Diphenylamin zu erhalten, wenn ich Tribromanilin mit salzsaurem Anilin zusammenschmelzen würde. Sodann habe ich noch die Einwirkung von bromwasserstoffsaurem Ortho- und Para-Toluidin, sowie des käuflichen Meta-Xylidin auf das symm. Tribromanilin untersucht.

Bevor ich auf diese Versuche näher eingehe, sei es mir erlaubt, Einiges über die Erfahrungen, welche ich bei der Darstellung des symm. Tribromanilin im Grossen gemacht habe, mitzutheilen.

---

## Darstellung des symmetrischen Tribromanilin.

Bringt man zu Anilin Brom im Ueberschuss, so entsteht stets symmetrisches Tribromanilin. Zu gleicher Zeit bilden sich aber auch sehr leicht violett, roth bis braun gefärbte harzartige Nebenproducte, von denen das symm. Tribromanilin sehr schwer zu trennen ist.

Das beste Reinigungsverfahren, das Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf ist nicht gut anwendbar, da das symm. Tribromanilin nur in geringer Menge mit Wasserdämpfen übergeht, so dass die Destillation sehr lange Zeit in Anspruch nehmen würde.

Durch fractionirte Krystallisation lässt sich das symm. Tribromanilin auch nur schwer reinigen, da die färbenden Nebenprodukte sich in allen Lösungsmitteln des symm. Tribromanilin auch lösen und dasselbe beim Auskrystallisiren verunreinigen, so dass es erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren gelingt, ein einigermassen reines Produkt zn erhalten.

Reines Tribromanilin destillirt bei ungefähr 300° C. unzersetzt; sind aber, wenn auch nur geringe Mengen leicht zersetzbarer Substanzen zugegen, oder ist die Temperatur ein wenig zu hoch, so zersetzt sich das symm. Tribromanilin vollständig. Es entstehen leicht flüchtige Zersetzungsprodukte, und als Rückstand bleibt eine schwarze, glasartige Masse, die fast nur noch aus Kohlenstoff und Brom besteht.

Am leichtesten und besten reinigt man geringe Mengen von symm. Tribromanilin durch vorsichtige Sublimation. Man erhält es hierbei in schönen, grossen, rein weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 119,5° C. (uncorr.).

Es leuchtet also ein, dass man bei der Darstellung des symm. Tribromanilin sein Hauptaugenmerk darauf zu richten hat, die Bedingungen, unter denen sich die färbenden Nebenprodukte bilden, von vornherein auszuschliessen.

Ich habe nun gefunden, dass man die Bildung der verunreinigenden Nebenprodukte vermeiden kann, wenn die Temperatur, die bei der Darstellung des symm. Tribromanilin innegehalten wird, nicht über 25°

bis 3°/0 C. steigt. und wenn man das Brom möglichst verdünnt auf eine wässrige Lösung eines Anilinsalzes wirken lässt.

Nach den älteren Mittheilungen von Fritsche[1]) finde ich als erste ausführliche Vorschrift zur Darstellung des symm. Tribromanilin eine Angabe von Dr. Silberstein[2]) aus dem Jahre 1883. Nach ihm werden 100 Gr. reines Anilin in einem 2 Liter fassenden Kolben mit der berechneten Menge Brom behandelt. Anfangs wird das Brom tropfenweise zugesetzt bis zu dem Punkt, wo die ganze Masse zu einem dicken Brei gesteht, hierauf wird mit Alkohol verdünnt und weiter Brom zugetröpfelt, was rascher geschehen kann, da die Reaktion nicht mehr so stürmisch wie anfangs verläuft. (Man muss öfters kühlen.) „Der Process ist beendet, wenn die Masse einen rothen Schein annimmt. Man lässt erkalten, filtrirt von der gefärbten Mutterlauge ab, wäscht mit verdünntem Alkohol und Wasser aus, um die etwa gebildeten Salze des Mono- und Dibromanilins zu entfernen, und krystallisirt das noch etwas gefärbte Produkt aus siedendem Alkohol um.

Ausbeute 75—80°/0 der berechneten Menge.

Ich habe nach dieser Vorschrift Tribromanilin dargestellt, aber stets eine grosse Quantität jener schwer zu beseitigenden Verunreinigungen erhalten. Es bildeten sich stets Klümpchen, die zum Theil unzersetztes Anilin, zum Theil Brom enthielten, deren Entstehung also mit einer unregelmässigen Einwirkung des Broms auf das Anilin zusammenhängt.

Eine bessere Ausbeute und ein reineres Produkt erhielt ich nach der Vorschrift von M. Losanitsch[3]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 44. 291.
[2]) Journal pr. Ch. (2) 27. 100.
[3]) Ber. 15. 471.

„Nach der üblichen Methode gewinnt man gewöhnliches Tribromanilin durch Uebergiessen von Anilin mit Bromwasser, wobei man ein mehr oder weniger roth gefärbtes Produkt erhält.

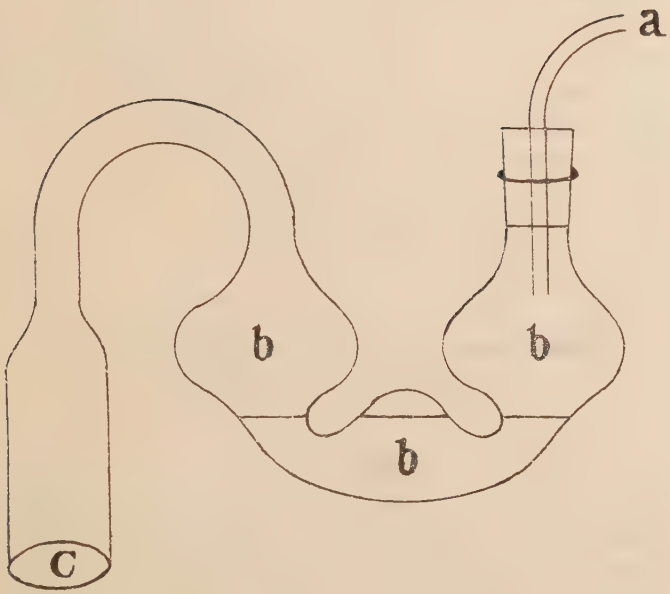
Ich habe ein vollkommen farbloses Tribromanilin bekommen, indem ich in Wasser suspendirtes Anilin mit einer Lösung von Brom in wässrigem Alkohol (gleiche Volumina) übergoss. Aus Alkohol umkrystallisirtes Tribromanilin war schneeweiss, schmolz bei 119° C. Die Ausbeute an Tribromanilin war sehr gut.“

Auch bei diesem Verfahren bildet sich leicht um die suspendirten Anilintröpfchen eine dünne Schicht von Tribromanilin, die die weitere regelmässige Einwirkung des Broms erschwert, und zur Bildung von Nebenprodukten Anlass giebt. Man muss ferner beim Mischen des Broms mit wässrigem Alkohol sehr vorsichtig verfahren und gut kühlen, da sonst Reaktion eintritt, die einmal eingeleitet, nicht mehr aufzuhalten ist; auch sind die verschiedenen Manipulationen mit grösseren Mengen Brom, der dabei auftretenden Dämpfe wegen, sehr lästig.

Diese Uebelstände vermeidet man vollständig, wenn man **mit Bromdampf beladene Luft** in eine wässrige Lösung eines Anilinsalzes, bis die Lösung von unverbrauchtem Brom gelb gefärbt wird, einleitet. Man erhält ein rein weisses Tribromanilin, das ohne Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt 119,5° C. (uncor.) zeigt und die Ausbeute ist bei richtig geleiteter Reaktion die berechnete.

Ich verfuhr bei der Darstellung in folgender Weise:

100 Gr. reines Anilin werden in einem Becherglas von ungefähr 2 Liter Rauminhalt in Wasser suspendirt, und so lange Bromwasserstoffsäure zugesetzt, bis eine klare Lösung entsteht.




Darauf misst man in einem graduirten Gefäss 165 Ccm. Brom ab, und schüttet sie in ein Gefäss von nebenstehender Form, so dass das Brom den untern Raum von b, b, b ausfüllt. Der Luftstrom, der bei a eintritt, wird in b, b, b mit Bromdämpfen beladen. Taucht man jetzt das trichterförmige Ende des Apparates in die Lösung des Anilinsalzes, so beobachtet man bei c eine energische aber gleichmässig verlaufende Reaktion. Man leitet zuerst einen langsamen, später einen stärkeren Luftstrom ein, auch erwärmt man gegen das Ende der Reaktion das Brom zweckmässig auf ungefähr 30° C. da es sich durch die Verdunstung ziemlich stark abkühlt. Die Anilinlösung

erwärmt sich sehr wenig. Man erkennt das Ende der Reaktion, wie gesagt, sehr deutlich an der gelben Färbung, die überschüssiges Brom hervorruft. Die Mutterlauge enthält reine Bromwasserstoffsäure.

Das Tribromanilin wird mit warmem Wasser gewaschen, bis das Wasser keine saure Reaktion mehr zeigt, und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, lange, weisse Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 119,5° C. (uncorr.).

## Einwirkung von Bromaethyl auf das symm. Tribromanilin.

Wie bereits erwähnt, erhielt A. W. Hofmann durch Einwirkung von Aethylbromid auf Monobromanilin ein Aethylbromanilin und Diaethylbromanilin mit grosser Leichtigkeit. So viel mir bekannt, hat bis jetzt Niemand versucht, auf diesem Wege auch die Alkoholderivate der 2- oder 3-fach substituirten Aniline darzustellen.

Dass diese Verbindungen existenzfähig sind, erhellt daraus, dass G. Krell[1]) durch Chlorirung von Dimethylanilin ein Di- und Trichlordimethylanilin erhielt.

Er beschreibt uns dieselben als Substanzen von wohl ausgeprägtem basischem Charakter, die schön krystallisirende Salze bilden.

Es erscheint durch den Eintritt der beiden Methylgruppen die Basicität des Trichloranilin erhöht, und daher war wohl zu vermuthen, dass auch die Al-

[1]) Ber. 5. 879.

koholderivate des Tribromanilin im Stande sein würden, Salze zu bilden.

Zur Darstellung dieser Verbindung mischte ich eine Lösung von 50 Gr. reinem Tribromanilin in Aether mit der berechneten Menge Bromaethyl = 10 Gr. Da nach 4tägigem Stehen an einem warmen Ort kein Niederschlag eines bromwasserstoffsauren Salzes sich zeigte, so erhitzte ich die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ca. 48 Stunden lang, ohne ausser einer geringen Braunfärbung der Lösung eine Veränderung wahrnehmen zu können. Als ich den Aether und das Bromaethyl verdunsten liess, krystallisirte das Tribromanilin vom Schmelzpunkt 119,5° C. mit allen seinen physikalischen Eigenschaften unverändert wieder heraus.

Keinen bessern Erfolg hatte ich, als ich versuchte die Verbindung bei höherer Temperatur unter Druck darzustellen. Ich schmolz zu diesem Zwecke 30 Gr. Tribromanilin mit einem grossen Ueberschuss von Bromaethyl = 30 Gr. in einem Rohr ein, und erhitzte dasselbe 2 Tage lang im Wasserbad auf ca. 100° C.; es hatte sich **keine Spur** eines in Wasser löslichen Salzes gebildet.

Als ich den Inhalt der Röhre in Alkohol löste und den Alkohol verdunsten liess, erhielt ich wieder reines Tribromanilin.

Es ist damit bewiesen, dass das symmetrische Tribromanilin nicht fähig ist, Additionsprodukte mit Halogenalkylen zu bilden.

## Einwirkung von Natrium sowie von Bromaethyl und Natrium auf symm. Tribromanilin in aetherischer Lösung.

Nach der bekannten Fittigschen Reaktion sollte man glauben, dass wenn man Natrium in absolut ätherischer Lösung auf die Halogenverbindungen des Anilins wirken lässt, Benzidine gebildet würden und Glaser[1]) glaubte auch, durch die Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin direkt Benzidin erhalten zu haben.

Allein Schulz und Anschütz[2]) wiesen nach, dass das Benzidin kein direktes Einwirkungsprodukt von Natrium auf Parabromanilin sei, sondern dass durch eine eigenthümliche Reaktion Azobenzol entsteht. Durch die Arbeiten von A. Roques und A. Sternberg[3]), die im hiesigen Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Claus ausgeführt wurden, wurde nachgewiesen dass sich neben dem Azobenzol Anilin bildet, und damit ist nun der ganze Verlauf der Reaktion klargestellt:

„Das Wesen des Vorganges besteht darin, dass das Natrium zunächst das Brom zu Bromnatrium bindet, dass aber nun nicht zwei der dadurch entstandenen einwerthigen Reste $C_6 H_4 NH_2$ sich zu einem Benzidinmolekül vereinigen, sondern dass die Wasserstoffatome einzelner Amidogruppen in die Reaction eintreten, so zwar, dass von 4 solchen Resten zwei Amidogruppen

[1]) Zeitschrift für Chemie 1866. 310.
[2]) Ber. IX. 1598.
[3]) Ber. XVI. 909. 913.

ihre Wasserstoffatome an die Stelle der 4 Bromatome treten zu lassen., und dass so ein Molekül Azobenzol und 2 Moleküle Anilin entstehen nach der Gleichung:

$$4\ (C_6 H_4 Br\ NH_2) + 4\,Na = 4\,(C_6 H_4 \underline{NH_2}) + 4\,Na\,Br.$$

$$4\ (C_6 H_4 \underline{NH_2}) = \begin{pmatrix} C_6 H_5 N \\ | \\ C_6 H_5 N \end{pmatrix} + 2\,(C_6 H_5 NH_2)$$

Die aus dem gebromten Anilin primär entstehenden Reste $C_6 H_4 NH_2$ vermögen also **nicht** im Entstehungszustand sich miteinander zu Benzidin zu vereinigen, ebensowenig verbinden sie sich mit **anderen** bei der nämlichen Reaktion gleichzeitig in Freiheit gesetzten Resten, wie Alkylen, vielmehr tritt im Molekül eine Wanderung ein. Die Stelle des eliminirten Bromatomes in dem Benzolkern nimmt ein Amidwasserstoffatom ein, und nun erst lagert sich in **zweiter** Reihe an die Stelle des in Aktion getretenen Wasserstoffatomes ein Alkylrest an den **Stickstoff** an.

Diesen interessanten Thatsachen gegenüber musste es von Wichtigkeit erscheinen, zu untersuchen, welche Reaktionsprodukte das Tribromanilin bei der Behandlung mit Natrium allein einerseits, uud mit Natrium und Bromaethyl andererseits liefern würde. Bei diesen Versuchen müssen natürlich alle anzuwendenden Substanzen vollständig wasser- und alkoholfrei sein, vorzüglich muss dem Aether auch die letzte Spur des Wassers resp. Alkohols entzogen werden.

Zu diesem Zwecke kochte ich käuflichen sog. absoluten Aether 3 Tage auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit frisch geglühtem Chlorcalcium, goss vom Chlorcalcium ab, und versetzte so lange mit dünnen, blanken Stücken Natrium bis auf weiteren Zusatz keine Wasserstoffentwicklung mehr sattfand.

In einem Kölbchen wurden in 60 Gr. dieses absoluten Aethers 10 Gr. Tribromanilin gelöst und Na-

trium in dünnen, blanken Scheiben zugesetzt. Das Kölbchen wurde mehrere Tage gut verkorkt an einem warmen Ort stehen gelassen. Da keine Reaktion eintrat und das Natrium blank blieb, erwärmte ich ca. 48 Stunden auf dem Wasserbade an einem Rückflusskühler, an dessen oberem Ende ein Trockenapparat zum Abhalten der Feuchtigkeit der Luft angebracht war. Es erfolgte **keine Bildung von Bromnatrium** und als ich die aetherische Lösung von dem Natrium abgoss und den Aether verdunsten liess, krystallisirte das unveränderte Tribromanilin wieder aus.

10 Gr. Tribromanilin in 60 Gr. absolutem Aether gelöst wurden mit der aequivalenten Menge Bromaethyl gemischt und wiederum Natrium in dünnen, blanken Stücken im Ueberschuss zugesetzt. Beim Erwärmen trat bald Reaktion ein. Die Natriumstücke färbten sich schwarz, und nach kurzer Zeit überzogen sie sich mit einer Schichte von Bromnatrium. Es wurde so lange Natrium zugesetzt bis die Stücke blank blieben. Durch den Geruch liess sich deutlich Butan erkennen. Als ich den Aether verdunsten liess, krystallisirte wieder das Tribromanilin aus, diesmal durch Spuren von Anilin etwas verunreinigt.

Die Einwirkung geschah also wesentlich nur auf das Bromaethyl in der Weise, dass gemäss der Fittigschen Reaktion zwei Molekülen Bromaethyl die Halogenatome durch Natrium entzogen wurden und die dadurch gebildeten Kohlenwasserstoffreste zu Butan zusammentraten:

$$2\ (C_2H_5Br) + 2\ Na = C_4H_{10} + 2\ NaBr$$

und dass Tribromanilin von dem Natrium im Wesentlichen nicht angegriffen wurde.

Wir ersehen aus diesen Versuchen dass das symm. Tribromanilin ein sehr fest constituirter, und bei nie-

derer Temperatur selbst den energischsten Angriffen gegenüber ungemein widerstandsfähiger Körper ist.

Der basische Charakter des Anilins ist durch den Eintritt der 3 Bromatome in die Stellungen 2. 4. 6. ($NH_2 = 1$) so geschwächt, dass das symmetrische Tribromanilin nur noch mit einzelnen Säuren äusserst unbeständige Salze zu bilden vermag, dagegen nicht mehr fähig ist, Additionsprodukte mit Halogenalkylen zu bilden. Andererseits sind die 3 Bromatome so fest an den Benzolkern gekettet, dass es nicht gelingt, dieselben einzeln durch andere Atome oder Atomgruppen zu substituiren, entweder es tritt keine Reaktion ein, oder sämmtliche Bromatome werden zu gleicher Zeit angegriffen.

Bei **Oxydations- und Nitrationsversuchen,** die ich in der verschiedensten Weise anstellte, erhält man ähnliche Resultate; das symm. Tribromanilin wird entweder nicht angegriffen oder es tritt gänzlicher Zerfall des Moleküls ein. Ich liess z B. Chromsäure auf in Eisessig gelöstes symm. Tribromanilin einwirken, um eventuell ein gebromtes Chinon zu erhalten. Bei einer Temperatur von ungefähr 15° C. findet selbst bei wochenlangem Stehenlassen des Gemisches keine Reaktion statt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt dagegen unter Entweichen von Kohlensäure und Brom vollständige Verbrennung ein. Es gelang mir auch nicht, ein Tribromnitranilin durch Nitriren von Tribromacetanilid und Verseifen des Produktes zu erhalten. Es resultirte entweder unverändertes Tribromanilin oder es traten tiefergehende Zersetzungen ein.

## Einwirkung von salz- und bromwasserstoffsaurem Anilin auf symm. Tribromanilin.

Bei den bisherigen Versuchen hatte sich das symm. Tribromanilin als ein bei den angewandten niedrigen Temperaturen sehr indifferenter Körper gezeigt; dass er bei höheren Temperaturen sich reaktionsfähiger erweisen würde ergab sich schon aus den Erfahrungen, die ich bei der Destillation desselben gemacht hatte.

Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob das symm. Tribromanilin sich insofern noch den Reaktionen des Anilin anschliessen würde, dass es, analog der Bildung von Diphenylamin aus Anilin beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin, ein gebromtes Diphenylamin bilden würde.

Die beste Ausbeute an Diphenylamin erhält man, wenn man $1^1/_2$ Mol. Anilin mit 1 Mol. salzsaurem Anilin auf ungefähr 240° C. erhitzt; es bildet sich neben Farbstoffen und anderen Nebenprodukten der Hauptsache nach, unter Entweichen von $NH_3$, salzsaures Diphenylamin.

Gemäss diesen Erfahrungen mischte ich 40 Gr. symm. Tribromanilin mit 10 Gr. krystallisirtem salzsauren Anilin in einem Kölbchen, und erhitzte dasselbe langsam im Oelbad. Die Mischung schmilzt bei ungefähr 180° C. zusammen, und färbt sich bei ungefähr 190° C. violett. Als ich weiter erhitzte, trat bei ungefähr 220° C. eine energische Reaktion

ein. Die Mischung begann zu schäumen, und es verflüchtigte sich eine farblose Substanz, die zunächst als ein weisses Sublimat erschien, das in Berührung mit der kalten Luft resp. an den kalten Wänden des Gefässes sich condensirte. Dies Sublimat schmolz, als bei fortschreitender Reaktion die Wände des Gefässes warm wurden, und floss in die Mischung zurück, die sich intensiv blau färbte. Zu gleicher Zeit entwich ein farbloses Gas, das dem Geruche nach **nicht Ammoniak** war, sich vielmehr saurer Natur ergab. Ich leitete dasselbe in Ammoniakwasser und fand durch die Analyse des erhaltenen Produktes, dass die Säure ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salzsäure war. Bei weiterem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch allmählig dickflüssig und erstarrte schliesslich zu einer blauschwarzen Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether fast ganz unlöslich ist.

Da nicht Ammoniak, vielmehr Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entwich, so war es klar, dass die Reaktion nicht in dem Sinne verläuft, wie man zunächst hätte erwarten sollen; und die Bildung des blauen, gegen die meisten Reagentien ganz indifferenten Farbstoffes weist darauf hin, dass die Umsetzung wenigstens bei höherer Temperatur eine ziemlich complicirte sein dürfte.

Bei wiederholten, unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen stellte es sich heraus, dass die Bildung des Sublimates, auf welches ich zuvörderst hauptsächlich mein Augenmerk zu richten hatte, am leichtesten und reichlichsten erfolgt, wenn man 3 Moleküle salzsaures Anilin auf ein Molekül Tribromanilin wirken lässt. Es entweicht dann nicht mehr Bromwasserstoffsäure, sondern nur eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure.

Sammelt man das Sublimat, das sich in weissen, aromatisch riechenden, kleinen Nadeln an den Wänden des Gefässes festsetzt, und behandelt es mit Wasser, so löst sich nur ein Theil desselben, der andere Theil wird leicht von Aether aufgenommen. Die in Wasser gelöste Substanz gab auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der durch Ammoniak gelöst, durch Salpetersäure wieder gefällt wurde. Es war also ein chlor- oder bromwasserstoffsaures Salz. Aetzkali schied aus der ursprünglichen Lösung eine Base ab, die dem Anilin ähnlich roch. Der in Aether lösliche Theil des Produktes schied beim Einleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure ein Salz ab, das dem aus der wässerigen Lösung erhaltenen sehr ähnlich war.

Aus diesen Voruntersuchungen ergab sich, dass ich noch kein einheitliches Produkt erhalten hatte. Um alle Nebenreaktionen zu vermeiden, und um die Temperatur während der Reaktion besser reguliren zu können, schmolz ich je 20 Gr. Tribromanilin (1 Mol.) mit 32 Gr. bromwasserstoffsaurem Anilin (3 Mol.) in Röhren ein, und erhitzte dieselben im Schiessofen 10 Stunden lang auf 215° C. In den Röhren war nach dem Abkühlen ein mässiger Druck; es entwich beim Oeffnen etwas Bromwasserstoffsäure. Die Röhren wurden zerschlagen, und der tiefdunkelblaue Inhalt, mit Aetzkali versetzt, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst geht ein gelbliches Oel von basischen Eigenschaften über, dann kommt ein weisser Körper, der sich in schönen Krystallen, dem Anschein nach regulären Oktaëdern, ausscheidet. Als Rückstand bleibt eine braunviolette, amorphe Masse. Nach dem Trennen der Krystalle von dem gelblichen Oel suchte ich das letztere durch fraktionirte Destillation zu reinigen. Bei ungefähr

185° C. ging ein Theil des Oeles langsam, scheinbar ohne Zersetzung über, dann aber trat bei steigender Temperatur plötzlich ein Moment ein, wo die Masse unter heftigem Aufschäumen sich schön violett färbte.

Da es nicht möglich war, das gelbe Oel durch fraktionirte Destillation zu reinigen, resp. die in demselben enthaltenen Substanzen zu trennen, so versuchte ich die fraktionirte Salzbildung. Zu dem Zweck übergoss ich das gelbliche Oel mit einer zur vollständigen Lösung desselben nicht genügenden Quantität sehr verdünnter Salzsäure. Es löst sich ein Theil des Oeles und hinterlässt eine Anzahl weisser Krystalle, die als identisch mit den beim Uebertreiben mit Wasserdampf abgeschiedenen erkannt wurden. Den durch Salzsäure gelösten Theil des Oeles unterwarf ich der fraktionirten Fällung. Tropfenweise wird Ammoniak zugesetzt. Zuerst scheiden sich noch einige weisse Flocken aus, die entfernt werden, dann ein gelbliches Oel. Dasselbe siedet bei 184,5° C. (uncorr.) Die wässrige Lösung desselben färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk purpurviolett, es zeigt die Liebermannsche Reaktion, ist also unverändert gebliebenes Anilin.

Die vorher erwähnten **weissen Krystalle** werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie krystallisiren in schönen, grossen, fast wie reguläre Oktaëder aussehenden Krystallen des rhombischen Systems. Ihr Schmelzpunkt ist 64° C. Ich stellte das salzsaure, schwefelsaure, sowie das Platindoppelsalz dar. Das salzsaure Salz, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt in schönen monoklinen Krystallen und beginnt bei etwa 235° C. unter Zersetzung zu schmelzen. Das schwefelsaure Salz, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit Schwefelsäure in rein weissen, dünnen

Blättchen aus und beginnt bei 255° C. unter Zersetzung zu schmelzen. Das sehr beständige gelbe Platindoppelsalz zersetzt sich gegen 250° C.

### Platinbestimmung des Platindoppelsalzes.

0,4579 Gr. lufttrockene und gewichtsconstante Substanz ergaben nach dem Glühen im Platintiegel einen Platinrückstand im Gewichte von 0,1172 Gr. entsprechend 25,62% Pt.

### Analyse der Base.

Zu den Analysen wurden die Substanz durch mehrmaliges Uebertreiben mit Wasserdampf, Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure gereinigt.

### Verbrennung.

0,2724 Gr. Substanz wurden im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt. Das Rohr war mit chromsaurem Blei beschickt.

Ich erhielt:

0,4173 Gr. $CO_2$ = 0,1138 Gr. C. = 41,78% C.

0,0873 Gr. $H_2O$ = 0,0097 Gr H. = 3,59% H.

### Brombestimmung.

Das Brom wurde durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk bestimmt.

0,5920 Gr. Substanz gaben:
0,6467 Gr. Ag Br. = 0,2758 Gr. Br. = 46,58% Br.

### Stickstoffbestimmung.

Die Substanz wurde mit Kupferoxyd mit vorgelegter, reducirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht.

0,3845 Gr. Substanz gaben 27,53 Cbcm. Stickstoff.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs wird in Gramm ausgedrückt nach der Formel

$$G = \frac{V.\ (b - w)}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)} \times g.$$

G. ist das zu findende Gewicht in Grammen.
V. das beobachtete Volumen = 27,53 Cbcm.
b. die Barometerhöhe = 734 mm.
w. die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur $t^0$ = 10,5 mm.
t. die Temperatur = 12° C.
g. das Gesammtgewicht von 1 Cbcm. Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Barometerdruck = 0,0012569

Setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein, so erhält man:

G. = 0,0316267 gr. N.;

27,53 Cbcm. N. = 0,03163 gr. N. = 8,22% N.

Die Analysen passen auf keinen andern Körper als auf ein **Monobromanilin.** Den für die Formel $C_6\ H_4\ Br\ N\ H_2$ berechneten Werthen gegenüber stellen sich die gefundenen Zahlen wie folgt:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| C. = 41,86% | C. = 41,78% |
| H. = 3,49 | H. = 3,59 |
| Br. = 46,51 | Br. = 46,58 |
| N. = 8,14 | N. = 8,22 |
| 100,00% | 100,17% |

Platinbestimmung für die Formel:

$$(C_6 H_4 Br N H_2 H Cl)_2 Pt Cl_4$$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 25,75 % Pt. | 25,62 % Pt. |

Durch diese Analysen ist die überraschende und unerwartete Thatsache erwiesen, dass als Hauptprodukt der Einwirkung des salzsauren Anilin auf Tribromanilin ein **Monobromanilin** und zwar wie der Schmelzpunkt, die Krystallform und die Salze zeigen, **reines Parabromanilin** erhalten wird.

---

## Der blaue Farbstoff.

Neben der Bildung von Parabromanilin bei der Einwirkung von Tribromanilin auf salzsaures Anilin, entsteht immer gleichzeitig ein **blauer Farbstoff**. Wäscht man das Reaktionsprodukt von salzsaurem Anilin auf Tribromanilin mit Wasser aus und presst den äusserst fein vertheilten Rückstand in eine Form, so erhält man nach dem Trocknen eine kupferroth glänzende Masse, die sich in Alkohol und Säuren mit prachtvoll blauer Farbe, jedoch nur in **geringer Menge** löst. In Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist dieser Farbstoff **unlöslich**, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Behandelt man diesen Farbstoff mit Kalilauge so resultirt eine braunviolette Base, die in Alkohol sehr schwer, in Aether, Benzol, Chloroform, Anilin, Phenol

leichter löslich ist. Die Lösung, wenn nicht zu concentrirt, erscheint bei durchfallendem Lichte rein violett, bei auffallendem Lichte fluorescirt sie prachtvoll nach braun.

Ich habe versucht diesen Farbstoff zu **sulfoniren** um ihn wasserlöslich zu machen. Löst man die Base in concentrirter kalter Schwefelsäure und schüttet das Gemisch in Wasser, so fällt ein schwefelsaures Salz als blauer Niederschlag aus, aus dem bei der Behandlung mit Kalilauge wieder die unveränderte Base resultirt. Das schwefelsaure Salz bleibt unverändert, auch wenn man die Lösung in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt. Keinen bessern Erfolg hatte ich, als ich krystallisirte Schwefelsäure, die 50 % $SO_3$ enthält, zusetzte.

Ich habe in ein Gemisch von 1 Theil englischer Schwefelsäure und 1 Theil krystallisirter Schwefelsäure die Base eingetragen und dann diese Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 120° C. erhitzt, ohne eine Sulfonirung zu erzielen.

Besser gelang mir der Versuch, die **Leukobase** dieses Farbstoffes darzustellen. In einem Fläschchen, dessen Verschluss so eingerichtet ist, dass Luft zwar aus, aber nicht eintreten kann, löst man den Farbstoff in Alkohol und setzt Kalilauge und Zinkstaub im Ueberschuss zu. Nach kurzer Zeit entfärbt sich, wahrscheinlich durch Addition von Wasserstoff, die Base.

Die Leukobase ist so empfindlich gegen Sauerstoff, dass sie sich, wenn man den Verschluss öffnet, fast momentan färbt. Es war daher nicht möglich sie zu isoliren.

Um einen Einblick in den Gang der Reaktion zu gewinnen, war es unbedingt nöthig, die Mengenverhältnisse der sich bildenden Substanzen zu kennen. Ich schmolz zu diesem Zwecke 36,8 Gr. bromwasserstoff-

saures Anilin (3 Mol.) mit 33,1 Gr. Tribromanilin (1 Mol.) in ein Rohr und erhitzte dasselbe 6 Stunden im Schiessofen auf 215 — 218° C. Diese 60 Gr. Material gaben nach dem Zerlegen der Salze mit Kalilauge und Uebertreiben der Basen mit Wasserdampf:

direkt auskrystallisirendes Parabromanilin = 14 Gr., beim fraktionirten Auflösen des Gemisches von Anilin und Parabromanilin mit verdünnter Salzsäure hinterblieben 4,5 Gr. macht zusammen 18,5 Gr. Parabromanilin = 27,2 Gr. bromwasserstoffsaures Parabromanilin d. h. mehr als die Hälfte des angewandten Anilins war bromirt worden.
Anilin = 10,8 Gr. = 20,2 Gr. $C_6 H_5 NH_2 H Br$
und Farbstoffbase = 6,0 Gr.

Da ziemlich viel Anilin nicht angegriffen worden war, erhitzte ich 24 Gr. Tribromanilin (1 Mol.) mit 26 Gr. bromwasserstoffsaurem Anilin (2 Mol.) auf 230° C. 8 Stunden lang. In den Röhren war ein starker Druck. Als ich mit Kalilauge versetzte und mit Wasserdampf die gebildeten Basen übertrieb, destillirten zuerst Anilin dann wenig Mono- dann Di- und schliesslich Tribromanilin über. Als Rückstand blieb eine grössere Menge der Farbstoffbase als gewöhnlich.

Als ich sodann auch 3 Mol. bromwasserstoffsaures Anilin mit 1 Mol. Tribromanilin 8 Stunden lang auf 230° C. erhitzte, resultirte fast nur Anilin, Di- und Tribromanilin und eine grössere Menge des blauen Farbstoffes. Ich kann mir diesen Vorgang nicht anders erklären, als dass sich in erster Linie aus Tribromanilin und bromwasserstoffsaurem Anilin Parabromanilin bildet, das sich beim weiteren Erhitzen unter Druck in Anilin Di- und Tribromanilin unter Bildung von Farbstoff zersetzt.

Dass Parabromanilin sich bei wiederholtem Destilliren in Anilin, Di- und Tribromanilin unter Farbstoffbildung zersetzt, ist schon von E. Büchner[1]) beobachtet worden. Er schreibt darüber:

„Das Parabromanilin unterscheidet sich von seinen beiden Isomeren dadurch, dass es nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Beim Erhitzen schmilzt es anfänglich zu einer ganz farblosen Flüssigkeit, dann tritt bei steigender Temperatur plötzlich ein Moment ein, wo diese sich schön violett färbt. Darauf destillirt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, und nach einiger Zeit setzen sich unter gleichzeitigem Auftreten von Bromwasserstoffnebeln im Halse des Destillationsgefässes eine reichliche Menge von Krystallen ab. Unterbricht man jetzt die Reaktion so bleibt im Destillationsgefässe eine ziemliche Quantität eines dunkel gefärbten, krystallinisch erstarrenden Rückstandes. Das erhaltene flüssige Destillat, welches beim Abkühlen nicht erstarrte, wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Es begann schon bei 190° C. zu sieden, färbt sich abermals violett, dann stieg das Thermometer allmählig bis auf 250° C. und jetzt traten wieder die oben beschriebenen Erscheinungen auf. Die einzeln von 10 zu 10° aufgefangenen Destillate nahmen bei jeder abermaligen Destillation beträchtlich an Quantität ab, und nach kurzer Zeit war Alles in eine unter 190° C. siedende Flüssigkeit und die festen Destillationsrückstände gespalten. Das flüssige Destillat war reines Anilin. Die gesammelten Destillationsrückstände wurden mit viel Wasser übergossen und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich sehr reichliche Mengen eines farblosen, krystallinischen Körpers, dessen nähere Untersuchung zeigte dass er ein Gemenge des bei 79,5° C. schmelzenden Dibromanilin mit dem bei 117° C. schmelzenden Tribromanilin war. Die beiden Körper liessen sich leicht auf bekannte Weise von einander trennen und vollkommen rein darstellen. — Die Quantität des Tribromanilins war grösser als die des Dibromanilins. Der beim Abdestilliren des Di- und Tribromanilins im Destillationsgefässe bleibende und theilweise in dem Wasser gelöste dunkelgefärbte Rückstand wurde nicht näher untersucht, da er der Quantität nach nur ein unwesentliches Produkt der Zersetzung sein konnte, und nicht viel Aussicht vorhanden war, daraus eine bestimmte chemische Verbindung zu isoliren. Das Parabromanilin zersetzt sich demnach bei wiederholter Destillation fast glatt in Anilin Dibromanilin und Tribromanilin."

[1]) Ber. 8. 361.

Wie ich bei Wiederholung des Büchner'schen Versuches beobachten konnte, zeigt sein blauer Farbstoff sehr grosse Aehnlichkeit, dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie der bei der Einwirkung von bromwasserstoffsaurem Anilin auf Tribromanilin entstandene.

Nach allem Diesem wäre die nächstliegende Erklärung der Bildung von Parabromanilin aus Tribromanilin und Anilin die, dass bei einer Temperatur von ungefähr 215° C. unter Druck die 2 Bromatome des symm. Tribromanilins die der $NH_2$ Gruppe benachbart sind, beweglich würden. Diese zwei Bromatome werden, wenn sie Anilin im Ueberschuss antreffen, zunächst 2 zur Amidogruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatome des Anilins verdrängen, und 2 Mol. Parabromanilin bilden, analog der Bildung von Parabromacetanilid bei gemässigter Einwirkung von Brom auf Acetanilid. Die freigewordenen 2 Wasserstoffatome müssten den Kohlenwasserstoffrest $C_6 H_2 BrNH_2$ zu $C_6 H_4 BrNH_2$ ergänzen, so dass der ganze Vorgang folgendermassen lauten würde:

$$C_6 H_2 Br_3 NH_2 + 2\ (C_6 H_5 NH_2) = 3\ (C_6 H_4 Br\ NH_2)$$

Der Farbstoff würde in diesem Falle nur ein nebensächliches, sekundäres Produkt sein.

Erfolgte die Reaktion in diesem Sinne, so müsste nothwendigerweise, wenn man **Tribromanilin mit bromwasserstoffsaurem Toluidin zusammenschmelzen würde, neben Bromtoluidin Bromanilin** sich bilden, nach der Formel:

$$C_6 H_2 Br_3 NH_2 + 2\ (C_6 H_4 CH_3 NH_2) = C_6 H_4 Br\ NH_2 + 2\ (C_6 H_3 CH_3 Br\ NH_2)$$

## Einwirkung von bromwasserstoffsaurem o. Toluidin auf symm. Tribromanilin.

Durch die gütige Vermittelung des Herrn Prof. Dr. Claus erhielt ich ein sehr schönes, reines Orthotoluidin, das nach einmaligem Destilliren als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 199,5° C. erschien.

Dieses Orthotoluidin wurde mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss übergossen und die schwach saure Lösung langsam auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut zeigt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei gestanden, der abgepresst und getrocknet wird.

Ein Gemisch von 28 Gr. Tribromanilin (1 Mol.) mit 32 Gr. bromwasserstoffsaurem o. Toluidin (2 Mol.) und von 22,2 Gr. Tribromanilin (1 Mol.) mit 37,8 Gr. bromwasserstoffsaurem o. Toluidin (3 Mol.) wurden in Röhren eingeschmolzen und 10 Stunden lang im Schiessofen auf 205° C. erhitzt.

Nach dem Erkalten erwies sich der Druck beim Oeffnen der Röhren stärker als der beim Erhitzen mit bromwasserstoffsaurem Anilin beobachtete.

Der Inhalt war schön violett gefärbt. Die Röhren wurden zerschlagen, und der Inhalt wie gewöhnlich, nach dem Versetzen mit Kalilauge, mit Wasserdampf destillirt. Es destillirte ein gelbliches Oel über, aus dem nach einigem Stehen eine ziemliche Quantität schöner, weisser rhomboëdrischer Krystalle herauskrystallisirte. Diese wurden von dem Oel getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst und mehrmals aus Alkohol

umkrystallisirt. Da es sich zeigte, dass das gelbliche Oel nicht unzersetzt destillirbar sei, (bei einer gewissen Temperatur trat heftiges Aufschäumen unter intensiver Violettfärbung der Masse ein,) so trennte ich die beiden darin enthaltenen Körper durch fraktionirte Salzbildung und Fällung. Ich übergoss das Oel mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure. Nach geraumer Zeit hat sich ein Theil des Oeles gelöst und eine Anzahl weisser Krystalle hinterlassen, die sich als identisch mit den ursprünglich erhaltenen erwiesen. Zu der salzsauren Lösung wird langsam Ammoniak zugesetzt. Zuerst scheiden sich noch einige Flocken aus, die entfernt werden, sodann eine grössere Quantität eines gelblichen Oels.

Das Oel erwies sich sowohl bei den Röhren in denen 3 Mol. als in denen 2 Mol. o. Toluidin mit Tribromanilin erhitzt waren, als unangegriffenes o. Toluidin, und zwar in beiden Fällen als etwas mehr als die Hälfte der angewandten Substanz.

Die rhomboëdrischen Krystalle mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, hatten den Schmelzpunkt 55° C. den Siedepunkt 240° C. und zeigten alle Eigenschaften des **m. Brom o. Toluidin** ($CH_3 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 5$.) das schon Wroblewsky[1]) dargestellt hat. Beim Erwärmen mit Chloracetyl entsteht eine Acetverbindung, die bei 156° C. schmilzt.

Auch beim Orthotoluidin hatte sich also das Brom in Parastellung zu der Amidogruppe gelagert.

**Parabromanilin war nicht zu entdecken.**

Der **Farbstoff**, der sich bei der Einwirkung von bromwasserstoffsaurem o. Toluidin auf Tribromanilin

[1]) Ann. 168. 162.

bildet ist violett, seine Base braun. Sein Verhalten Lösungsmitteln, Reduktions- und Sulfonirungversuchen gegenüber ist dem des blauen Farbenstoffs analog.

---

## Einwirkung von bromwasserstoffsaurem p. Toluidin auf Tribromanilin.

Da beim Orthotoluidin ebenso wie beim Anilin das Bromatom in die Parastellung zu der Amidogruppe getreten war, so war es interessant nachzuweisen, welche Stellung das Bromatom einnimmt, wenn man symm. Tribromanilin mit bromwasserstoffsaurem Paratoluidin zusammenschmilzt, da es hier die Parastellung besetzt findet.

Abermals durch die gütige Vermittlung des Herrn Prof. Dr. Claus erhielt ich ein reines Paratoluidin, dessen grosse farblosen Krystalle bei 45° C. schmolzen. Der Siedepunkt lag bei 198° C. Das bromwasserstoffsaure Salz wurde genau in derselben Weise wie beim Orthotoluidin dargestellt. Es sind grosse rein weisse Krystalle.

Es wurde wieder ein Gemisch von 26 Gr. Tribromanilin (1 Mol.) mit 32 Gr. bromwasserstoffsaurem Paratoluidin (2 Mol.) und von 22,2 Gr. Tribromanilin (1 Mol.) und 37,8 Gr. bromwasserstoffsaurem Paratoluidin (3 Mol.) in Röhren eingeschmolzen und 10 Stunden lang auf 205° C. erhitzt.

Der Inhalt der Röhren war etwas mehr roth gefärbt als der beim Orthotoluidin erhaltene. Die Röhren mit Paratoluidin wurden genau wie die mit Orthotoluidin behandelt. Aus dem gelblichen Oel, das bei

der Destillation überging, konnte erst nach vollständigem Trocknen über Schwefelsäure und bei niedriger Temperatur ein fester Körper abgeschieden werden. Derselbe erwies sich als Paratoluidin. Das gelbliche Oel durch fraktionirte Salzbildung und Fällung gereinigt, zeigte das specifische Gewicht 1,50 und alle Eigenschaften des **m. Brom p. Toluidin.** ($CH_1 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4$), das Wroblewsky[1]) beim Bromiren von p. Acettoluid erhielt. Es krystallisirt bei $+ 8^0$ C. und bildet beim Erwärmen mit Chloracetyl eine Acetverbindung, weisse Nadeln, die bei 117,5° C. schmelzen. Das Bromatom hatte also, da es die Parastellung zur Amidogruppe durch die $CH_3$ Gruppe besetzt fand, die **Orthostellung** eingenommen.

Von Parabromanilin war auch hier keine Spur zu entdecken.

Die Ausbeute an m. Brom p. Toluidin war etwas geringer als die an m. Brom o. Toluidin. Der Farbstoff ist etwas mehr roth und reichlicher, als der aus Orthotoluidin gewonnene, die Base eine etwas klebrige braune Masse, das übrige Verhalten der Farbstoffe war durchaus das gleiche.

Da sich kein Parabromanilin gebildet hatte, konnte die oben erwähnte einfache Umsetzung **nicht** stattgefunden haben.

Ich kann mir keinen anderen Begriff von dem Verlauf der Reaktion machen, als dass bei einer bestimmten Temperatur die Tribromanilinmoleküle das Bestreben haben, sich untereinander zu condensiren, dass dabei Brom frei wird, welches sofern dies möglich, in dem überschüssigen Anilin resp. Toluidin das

[1]) Ann. 168. 153.

Wasserstoffatom, welches in Parastellung zu der Amidogruppe steht, verdrängt, und sich an die Stelle desselben setzt; das Wasserstoffatom bildet mit weiterem Brom Bromwasserstoffsäure, welche sich zum Theil mit dem Farbstoff verbindet, zum Theil als freie Bromwasserstoffsäure entweicht.

---

Ich habe ferner das bromwasserstoffsaure Salz eines m. Xylidin's vom Siedepunkt 212 ° C. mit Tribromanilin zusammengeschmolzen und glaube dabei unter Bildung eines braunen Farbstoffes ein gebromtes m. Xylidin vom Schmelzpunkt 89° C. erhalten zu haben, das ein in regulären Würfeln krystallisirendes salzsaures Salz bildet. Leider hatte sich dieser Körper nur in so geringer Menge gebildet, dass ich auf eine nähere Untersuchung desselben vor der Hand verzichten musste.

---

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen wurden im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS ausgeführt.

Möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT und Herrn Privatdocent Dr. ELBS für die mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

**C. Winkelmann.**